

学校编码: 10384
学号: 20520111151630

分类号____密级____
UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

有机二硫化物正极材料结构与性质
的理论研究

Theoretical Investigations on Structures and Properties
Of Organic Disulfide Cathode Materials

王 洁 琼

指导教师姓名: 曹泽星 教授

申请学位级别: 理 学 硕 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2014 年 5 月 30 日

目 录	
摘 要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 传统锂离子电池	1
1.2 锂硫电池	2
1.3 有机二硫化物正极材料	3
1.3.1 主链型聚有机二硫化物	3
1.3.2 侧链型聚有机二硫化物	8
1.3.3 聚有机多硫化物	13
1.4 本论文拟展开的工作	15
参考文献	16
第二章 计算方法	24
2.1 密度泛函理论	24
2.1.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型	25
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理	26
2.1.3 Kohn-Sham 方程	27
2.1.4 局域密度近似	28
2.1.5 广义梯度近似	29
2.1.6 杂化泛函	29
2.2 溶剂化模型	31
2.2.1 显含溶剂化模型	31
2.2.2 隐含溶剂化模型	32
2.2.3 离散-连续组合模型	34
参考文献	36
第三章 有机二硫化物双硫键及其性质的理论研究	42

3.1 前言	42
3.2 计算方法	43
3.3 结果和讨论	44
3.3.1 几何构型和电子性质	44
3.3.2 取代基对有机二硫化物性质的影响	49
3.4 结论	52
参考文献	54
第四章 有机二硫化物锂嵌入-脱离反应的理论研究	58
4.1 前言	58
4.2 计算方法	59
4.3 结果和讨论	61
4.3.1 锂盐络合物的平衡结构	61
4.3.2 锂嵌入-脱离反应的可逆性	62
4.4 结论	63
参考文献	64
第五章 有机二硫化物标准氧化还原势的量子化学计算	65
5.1 前言	65
5.2 计算方法	67
5.3 结果和讨论	69
5.4 结论	71
参考文献	73
发表论文	76
致 谢	77

TABLE OF CONTENTS

Abstract	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1. 1 Conventional lithium ion battery	1
1. 2 Lithium sulphur battery	2
1. 3 Organic disulfide cathode materials	3
1. 3. 1 Main-chain-type organic disulfide polymers	3
1. 3. 2 Side-chain-type organic disulfide polymers	8
1. 3. 3 Organic polysulfide polymers.....	13
1. 4 Objectives of this paper.....	15
References.....	16
Chapter 2 Computational methods.....	24
2. 1 Density functional theory.....	24
2. 1. 1 Thomas-Fermi-Dirac model	25
2. 1. 2 Hohenberg-Kohn theory	26
2. 1. 3 Kohn-Shame quation.....	27
2. 1. 4 Local density approximation	28
2. 1. 5 Generalized gradient approximation	29
2. 1. 6 Hybrid functionals	29
2. 2 Solvation model	31
2. 2. 1 Explicit solvation model	31
2. 2. 2 Implicit solvation model	32
2. 2. 3 Discrete-continuum model.....	34
References.....	36
Chapter 3 Theoretical studies on Disulfide Bond and their properties of organic disulfides	42
3. 1 Introduction	42

3. 2 Computational methods	43
3. 3 Results and discussion	44
3. 3. 1 Geometries and electronic properties.....	44
3. 3. 2 Substituent effect on the organic disulfide.....	49
3. 4 Conclusions	52
References	54
Chapter 4 Theoretical studies on the intercalation-deintercalation reaction of Li with organic disulfides	58
4. 1 Introduction	58
4. 2 Computational methods	59
4. 3 Results and discussion	61
4. 3. 1 Optimized geometries of Li-disulfide complexes	61
4. 3. 2 Reversibility of Li intercalation-deintercalation reaction	62
4. 4 Conclusion	63
References	64
Chapter 5 Quantum-chemical predictions of standard redox potentials of organic disulfides	65
5. 1 Introduction	65
5. 2 Computational methods	67
5. 3 Results and discussion	69
5. 4 Conclusion	71
References	73
List of Publications	76
Acknowledgements	77

摘 要

(聚)有机二硫化物是具有广泛应用前景的锂电池正极材料之一, 基于双硫键形成和断裂的可逆过程 ($-S-S- + 2e \rightleftharpoons 2-S^{\cdot-}$) 发生能量交换, 达到储能目的。这类材料具有能量密度高、工作温度低、无毒价廉、活性物质分子结构可设计等优点。在电化学反应过程中, $S-S$ σ 单键可以俘获一个电子形成两中心三电子 (two-center three-electron, 2c-3e) 键, 即 $[S\cdot:S]^{\cdot-}$, 具有相对高的稳定性。对这类体系开展量子化学计算研究, 有助于揭示三电子双硫键的成键特征及其氧化还原性质调控的结构效应, 对优化“主链导电, 侧链储能”导电聚有机硫化物的设计思路、拓展硫化物新型正极材料的应用具有积极意义。

本论文选择了4种有机二硫化物的模型体系, 从有机二硫化物单体分子模型出发, 应用密度泛函和从头算电子相关方法, 计算比较了这些分子中 $S-S$ 键的得失电子能力和氧化还原中间体的结构特征, 讨论了三电子双硫键的性质及其结构修饰效应, 对这些二硫化物探寻了锂插入脱离反应的可逆性, 应用可极化连续溶剂模型预测了有机二硫化物的标准氧化还原势。

本论文获得的主要结果如下:

(1) 在AUG-cc-pVDZ基组水平上, 通过B3LYP密度泛函方法计算, 预测了4类有机二硫化物体系的结构、电子亲合能、电离势及结构修饰对其性质的影响。计算表明, 有机共轭硫化物中的 $S-S$ 键具有良好的过剩电子储存能力, 过剩电子进入 σ_{S-S}^* 反键轨道, 可以形成稳定的两中心三电子 $[S\cdot:S]^{\cdot-}$ 键。强吸电子基团- NO_2 的存在对低能空轨道能级有一定的影响, 但 σ_{S-S}^* 反键轨道在大多数情况下都是储存过剩电子的低能前线轨道。

(2) 在B3LYP/AUG-cc-pVDZ水平上, 优化得到锂-二硫化物络合物的气相平衡构型, 通常, 锂以 $S-Li-S$ 桥键的方式插嵌入有机二硫化物中。预测的锂逐个嵌入反应的稳定化自由能显示, 第偶数个锂嵌入的反应具有较大的不可逆性, 第奇数个锂嵌入的反应可逆性较好。计算结果表明, $S-S$ 的断裂不可逆, $[S\cdot:S]^{\cdot-}$ 具

有较好的可逆性。为实现锂电池的充放电循环性能，需设计得多个电子时，倾向于形成多个自由基阴离子结构 $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]^-$ 的新型正极材料，即对每个S-S键，易得第一个电子（嵌入第一个锂），难得第二个电子（嵌入第二个锂）。

(3) 通过热力学循环，应用高精度G2方法和SMD溶剂模型，预测了有机二硫模型化合物在乙腈、二甲基亚砷溶液中的标准氧化还原势。考查了文献中介绍的B3LYP密度泛函计算加0.28V校正的经验方法的适用性，结果显示，这一计算策略并不适合本论文研究体系。相比乙腈，有机二硫化物在DMSO溶液中更容易通过电化学过程被还原。一般 X^-/X （X代表模型化合物）的标准还原电势比 X^{2-}/X^- 要更负一些，但在能够形成双自由基阴离子的模型化合物中却相反。

关键词：有机二硫化物；两中心三电子键；锂电池；标准氧化还原势；密度泛函计算

Abstract

Organic disulfide (polymers) is one of the most promising cathode materials for lithium battery. Based on energy conversion during the reversible process of disulfide bond formation and breaking, $[-S-S-] + 2e \leftrightarrow 2[-S]^-$, it can realize the storage of energy. Such cathode materials have the advantages of high energy density, low operating temperature, non-toxicity, low costs, designability of the active molecular structure, and etc. The S-S bond can capture an electron to form a two-center three-electron(2c-3e) bond, donated as $[S\cdot\cdot S]^-$, which has relatively high stability. “ π -Backbone for electric conduction, side chain for energy storage” has become a new idea of developing conducting organic disulfide polymers. Quantum chemistry calculations are capable of characterizing the bonding features of $[S\cdot\cdot S]^-$ and structural modification effect, and provide a basis for the design and application of organic disulfide cathode materials.

In this dissertation, 4 model systems of organic disulfides have been considered. Structural and electronic properties of redox intermediates of these molecules were investigated theoretically. The nature of $[S\cdot\cdot S]^-$ and structure modification effect were discussed. We also explored the reversible lithium intercalation-deintercalation process, and predicted the standard redox potentials of organic disulfides in DMSO and acetonitrile solution by the polarizable continuum model(PCM).

The main results in the dissertation are summarized as follows:

(1) Equilibrium geometries, electron affinities, ionization potentials, and effects of structural modification on their properties of selected organic disulfides have been investigated by B3LYP/AUG-cc-pVDZ calculations. The present results show that the S-S bond of these disulfides can accommodate the excess electron effectively via the σ_{S-S}^* antibonding orbital and form a stable two-center three-electron (2c-3e) $[S\cdot\cdot S]^-$ bond. The presence of strong electron-withdrawing group $-NO_2$ can slightly change the energy order of frontier orbitals to some extent, but the σ_{S-S}^* is still the lower-energy unoccupied frontier orbital for the storage of excess electrons.

(2) Equilibrium geometries of optimized lithium – disulfide complexes and Gibbs free energies for the Li insertion reaction have been investigated by B3LYP/AUG-cc-pVDZ calculations. Lithium atoms insert into organic disulfides in the form of S–Li–S bridge bond. The present results show that the step at the even number of lithium atoms embedding reaction is irreversible, while the reversibility for the step with the odd number is good. Calculations show the cleavage of S–S bond from capture of two electrons is irreversible, while formation of $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]^-$ is reversible. Accordingly, we need to design new disulfide cathode materials which tend to form many radical anion moieties with $[\text{S}\cdot\cdot\text{S}]^-$, achieving high charge–discharge cycle performance of lithium battery. In particular, each S–S bond is easily to accommodate a first electron (embedding a first lithium), and difficult to be further reduced (embedding a second lithium).

(3) The standard redox potentials of organic disulfides in DMSO and acetonitrile solution have been calculated through the thermodynamic cycle by high precision method G2 and SMD solvent model. Also, the empirical strategy of B3LYP density functional calculation plus 0.28 V correction was evaluated. Present results show that, this strategy is not suitable for our research system. Compared to acetonitrile, organic disulfides in DMSO are relatively easily reduced by the electrochemical process. Generally, standard reduction potential of X^-/X (X denotes model compounds) are more negative than that of X^{2-}/X^- , but for the model compound which forms biradical anions, just the reverse.

Keywords: Organic disulfides; Two-center three-electron bond; Lithium battery; Standard redox potential; DFT calculations.

第一章 绪论

1.1 传统锂离子电池

在当今商业化的电池市场中，二次锂离子电池是最具发展前景的蓄电池体系，由于其高能量密度、长循环寿命、高安全性、绿色环保和低成本等特点已经在便携电子产品的市场中占据主宰地位^[1-2]。目前广泛应用在手机和笔记本电脑中的二次电池为无机嵌入式锂离子电池，负极多采用层状石墨电极，正极材料则采用锂过渡金属氧化物或磷酸盐化合物^[3-8]，如层状结构的钴酸锂（ LiCoO_2 ）和钴镍锰三元体系（ $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$ ）、尖晶石结构的锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）、橄榄石结构聚阴离子型的磷酸亚铁锂 LiFePO_4 。当前市场最常用的锂离子电池系统如下所示^[9]（Figure 1.1）

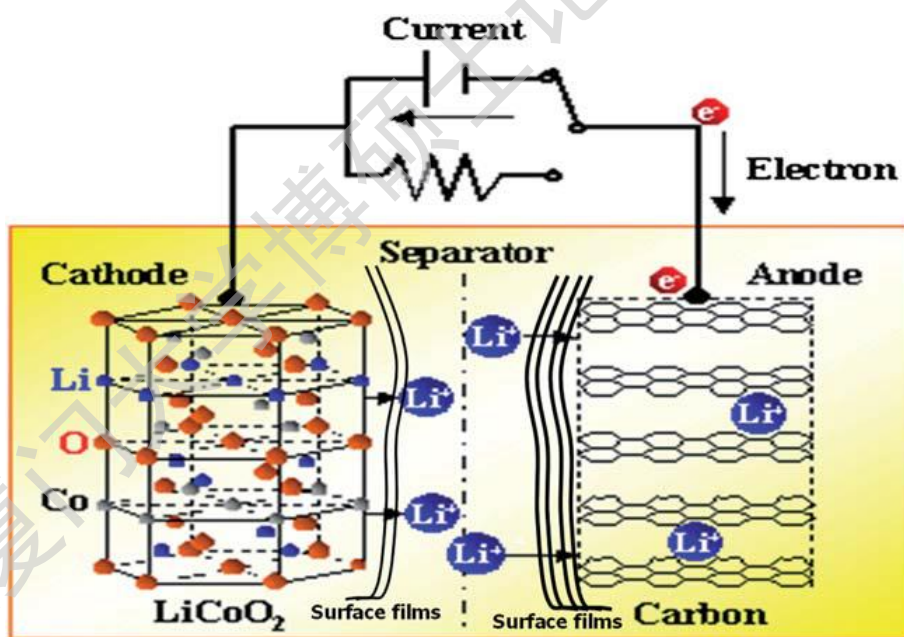
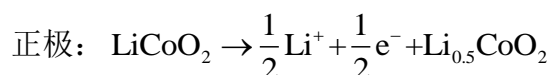


Figure 1.1 A schematic presentation of the most commonly used Li-ion battery based on graphite anodes and LiCoO_2 cathodes.

在充放电过程中， Li^+ 在层状的正负电极之间往返地嵌入和脱嵌，正负极反应分别为：





这些传统的锂离子电池虽然在便携电子领域取得了巨大成功,但无机嵌入式化合物正极材料 LiCoO_2 、 LiFePO_4 的理论比容量分别为 $275 \text{ mAh/g}^{[10]}$ 和 $170 \text{ mAh/g}^{[11]}$,实际比容量分别只有 $140 \text{ mAh/g}^{[12]}$ 和 $120 \text{ mAh/g}^{[13]}$,不能满足大规模能源系统的应用,像纯电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、智能电网、风能和太阳能储存、3G通信等^[14-15],因此锂离子电池的能量密度亟待提高^[16-17]。锂金属作为锂二次电池的负极具有很高的比容量(3861 mAh/g),但传统无机嵌入式正极材料的比容量与之并不匹配,限制了整个电池能量密度的提高,因此开发与锂负极相匹配的高比容量正极活性材料是研究开发高能量密度锂二次电池的瓶颈^[18]。

1.2 锂硫电池

锂硫电池是由单质硫、金属锂和有机电解液组成,具有比能量高(理论值为 2600 Wh/kg)、成本低、对环境友好的特点^[19]。与无机嵌入式化合物相比,单质硫来源丰富、价格低,且没有过渡金属对环境污染的危害,按放电过程中每个硫原子的电子转移数为2计算, S_8 的理论比容量为 1675 mAh/g ,是目前已知的除 O_2 外能量密度最高的锂二次电池正极材料,可满足市场对化学电源轻量化、小型化、低成本和无毒的要求^[20]。目前美国Sion Power 公司研发的锂硫电池产品已经问世,比能量可达 350 Wh/kg ,相当于锂离子电池的1.5倍^[21]。

单质硫主要以环状的 S_8 形态存在,硫电极是决定锂硫电池电化学性能的关键因素。 S_8 的反应是多电子、多步骤的复杂过程,包含一系列电荷转移反应和均相化学反应^[22],存在两个放电平台。放电时,高放电平台(2.4 V)对应的是 S_8 得2个电子被还原成环状 S_8^{2-} ,然后断裂成链状 S_8^{2-} ,并发生一系列偶联反应,生成 Li_2S_n ($n = 3\sim 8$)和 $\text{S}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{S}_4^{\cdot-}$ 等阴离子自由基;接着在低电压平台(2.1 V),被还原成 Li_2S 和 Li_2S_2 。充电时, Li_2S 和 Li_2S_2 经过一系列化学和电化学反应转化成 S_n^{2-} ($n = 6\sim 8$),但不能再彻底被氧化成单质硫^[23-24]。

不足之处:(1) 单质硫的室温导电率极低($5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$),制作电极时需添加大量的导电剂和粘合剂,占电极总质量的30%~55%^[24],这会使电极的能量密

度降低。(2) 单质硫放电时形成的多硫化物易溶解于电解液而发生穿梭效应^[25], 降低硫的利用率和循环性能, 其在锂负极上的自放电产物 Li_2S 和 Li_2S_2 会在硫电极表面沉积, 形成固体电解质相界面膜(SEI)^[17,26], 进一步降低硫的循环效率。(3) 充放电过程中硫电极会发生相应的收缩和膨胀, 一定程度上破坏了电极的物理结构。这些问题都限制了硫基正极的电化学性能, 致使硫活性物质利用率低、电化学可逆性差以及容量衰减快等^[3,21]。因此, 对新型硫系正极材料的探索是当下研究的热点。

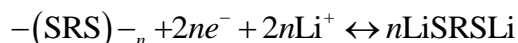
1.3 有机二硫化物正极材料

生物体内, 二硫键普遍存在于生物肽和蛋白质中, 在维持生物活性及分子结构的稳定性方面起着重要的作用。在半胱氨酸与胱氨酸相互转化的过程中, 二硫键的形成与断裂伴随着对巯基的氧化和对二硫键的还原, 可以将这一原理应用在储能体系的充电和放电过程中^[27-28], 基于 $-\text{S}-\text{S}- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2-\text{S}^-$ 的电解聚与电聚合过程而发生能量交换达到释能与储能的目的。最初的无机二硫化物锂、钠电池 $\text{Li}-\text{FeS}_2$, $\text{Na}-\text{Na}_2\text{S}_x$ 都需要在高温环境下工作, 为了能承受正极熔体的腐蚀性, 必须采用昂贵的材料和尖端的组装技术^[29]。1988年美国国家能源研究中心Lawrence Berkeley 实验室的Visco等人^[30]首次提出由有机二硫化物代替无机二硫化物作钠硫或锂硫电池的正极材料, 由此揭开了国内外对新型有机二硫化物及其聚合物正极材料的研究。这种材料具有能量密度高、工作温度低、无毒价廉、活性物质分子结构可设计^[31-33]等优点, 虽然还不能像处于研究热潮中的 LiCoO_2 、 Li_2MnO_4 及 LiNiO_2 等无机嵌入式化合物那样实现产业化, 但近几年的研究成果显示: 有机二硫化物及其聚合物将成为一种极具发展前景的安全高比能量锂电池正极材料。

1.3.1 主链型聚有机二硫化物

主链型聚有机二硫化物指的是双硫键在主链中的聚二硫化物, 制成的电极材料离子迁移率高, 适合较大电流放电, 活性物质的利用率高, 是第一代有机硫电极, 又称为固态氧化还原聚合电极^[34]。Visco等人^[35]在较高温度下(80-130℃)的固态锂电池中测试了一系列的聚二硫化物(Figure 1.2), 根据R基团结构的不

同，这些聚合物可以是线形(**1**, **3**, **5**)、梯形(**2**)、交联型(**4**)。充放电过程中进行双硫键断开和重组的氧化还原反应：



聚合物的物理和电化学性质可以在一个很广泛的范围内调节，将R从给电子的烷基(**1**)变到吸电子的芳基(**3**, **4**)，开路电压可以从2.3 V增加到3.0 V(vs Li/Li⁺)^[36]。共聚合可以进一步调节电极，如线性烷基聚合物(**1**)有局部的链灵活性，可以快速的传导离子，而双硫键连接在吸电子芳基上的聚合物(**11**)则表现很快的电子动力学和低活化能^[37,38]。这两个特征可以通过随机的共聚合结合起来^[39]。

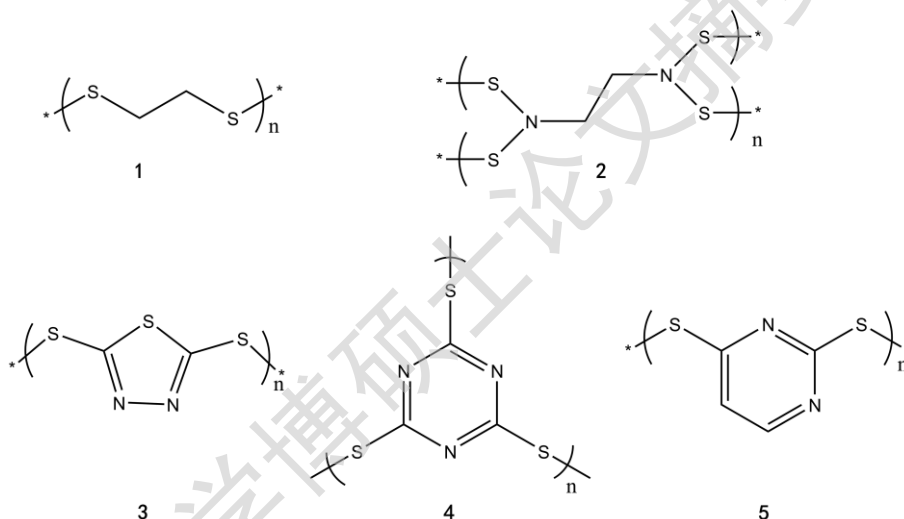
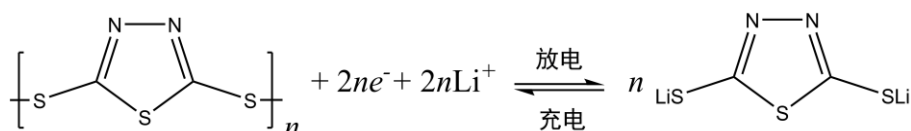


Figure 1.2 Structure of early examples of organodisulfide polymers as cathode materials for lithium batteries, which contain disulfide bonds in the main chain.

其中最受瞩目的是聚(2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑)PDMcT(**3**)，其理论比容量为362mAh/g^[40]。PDMc基于-S-S-键可逆的断裂（电解聚过程）与键合（电聚合过程）来实现能量的释放和储存。电池充电时，发生电化学的氧化反应（-S-S-键的键合），电池放电时，发生电化学的还原反应（-S-S-的断裂）。其电极反应式为：



DMcT最具有应用前景，但室温下氧化还原速率低，电池需要在高温下工作，但电催化剂可以有效加速双硫键的还原性裂解^[41]。Sotomura等人^[42]将聚苯胺(PAn)和DMcT粉末混合在一起制成电极，氧化还原峰电位差 ΔE_p 只有0.5 V，而作为对比的石墨化碳纤维粉末和DMcT粉末复合而成的电极表现出了2V的电位差，这表明PAn对DMcT的电极反应有电催化的作用，这一结论被Geni 等人^[43]进一步证实。这样虽然电池可以在室温下工作，但活性材料的利用率却很低，被认为是因为经简单混合的PAn粉末和DMcT粉末之间的接触不够充分。Oyama等人^[44]通过将PAn和DMcT溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中制成薄膜，达到分子级别的混合，由于分子之间的接触更加充分，活性材料的利用率达到80%，在100次充放电循环后，80-90%的初始容量被保持。此复合正极的比能量密度大于600 Wh/kg，比商业LiCoO₂正极的比能量（400 Wh/kg）要高50%。DMcT的高理论比容量能够在室温下充分稳定的设备中被实现，这是有机电极材料研究的一个突破。但缺点是可利用电流密度较低。

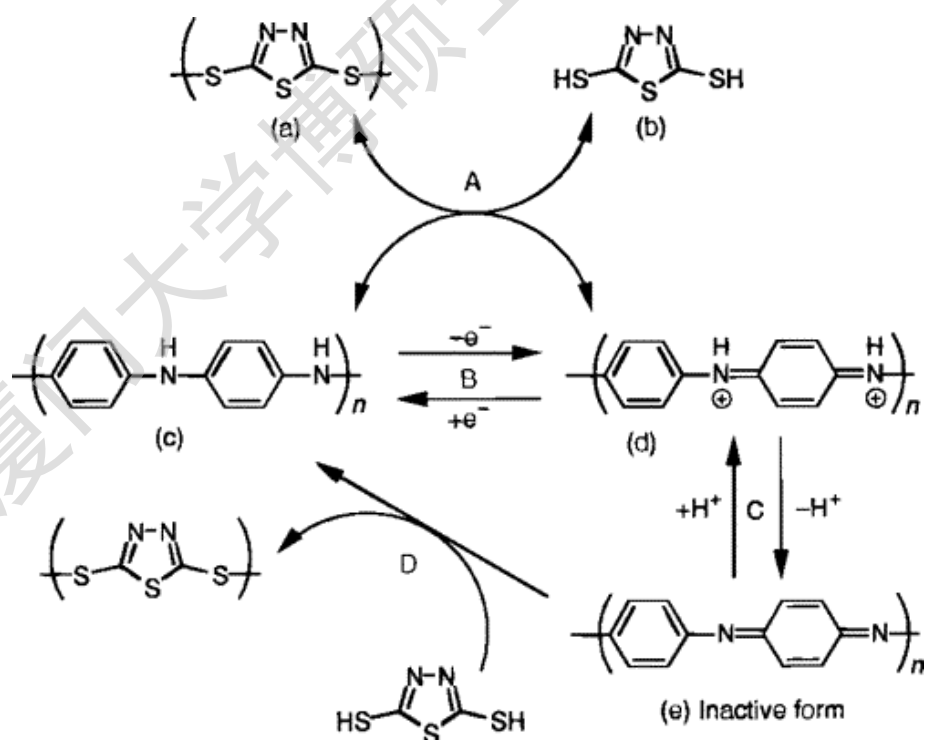


Figure 1.3 Possible electron transfer reactions of PAn and DMcT

Tatsuma等人^[45]一直在尝试弄清PAn的催化机理，也为了找到更多有效的电

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库